Ueber neue Abkömmlinge des Chloralurethans.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LAUREAT. BIBL.

Von

Armenak Gukassianz

aus Baku (Rußland).

Tag der Promotion: 29. Juli 1911.

Referenten:

Prof. Dr. **E. Fischer.**

Prof. Dr. **W. Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

MEINEN ELTERN

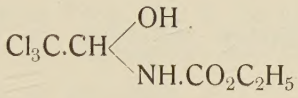
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0130

Theoretischer Teil.

Ueber neue Abkömmlinge des Chloralurethans.

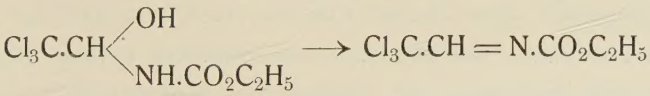
Die große Reaktionsfähigkeit des Chlorals, die sich in den verschiedensten Reaktionen zu erkennen gibt, tritt auch in der Leichtigkeit zu Tage, mit der es sich mit Urethan zu einem aldolartigen Kondensationsprodukt: dem Chloralurethan



vereinigt.

Diese Verbindung, deren erste Darstellung wir Bischoff[1] verdanken, ist verschiedentlich Gegenstand der Untersuchung gewesen.

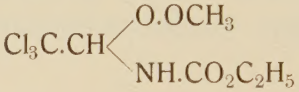
So hat Moscheles[2] die interessante Beobachtung gemacht, daß sie bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Alkali in ein inneres Anhydrid, das Anhydrochloralurethan übergeht:



Die Eigentümlichkeit der Reaktion veranlaßte O. Diels

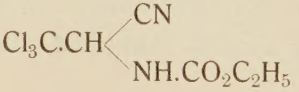
1. Ber. 7, 631.
2. Moscheles, Ber. 24, 1803.

und C. Seib[3], dieselbe einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Sie glaubten annehmen zu dürfen, daß unter der Wirkung des Essigsäureanhydrids zunächst eine Acetylierung des Chloralurethans erfolgt und die intermediär entstehende Acetylverbindung bei der Einwirkung des Alkalis unter Abspaltung von Essigsäure in das Anhydrochloralurethan übergeht. Ihre Ansicht fand eine Bestätigung durch die Gewinnung der erwähnten Acetylverbindung:



und die Ueberführbarkeit derselben in Anhydrochloralurethan.

In den Händen der erwähnten Autoren wurde das Chloralurethan der Ausgangspunkt noch einer anderen nicht uninteressanten Synthese. Während es nämlich nicht gelungen war, durch Addition von Blausäure an das Anhydrochloralurethan zu einem Nitril von der Formel

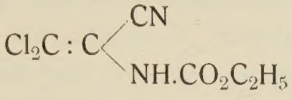


zu gelangen oder diesen Körper durch Umsetzung des Chloralurethans mit Blausäure zu erhalten, gelang es, das Acetylchloralurethan mit wässriger Cyankaliumlösung zur Reaktion zu bringen. Bei dieser eigenartigen Umsetzung

---

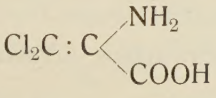
3. O. Diels und C. Seib, „Ueber Chloralurethan". Ber. 42, 4062.

wird aber nicht nur die Acetylgruppe durch den Cyanrest ersetzt, sondern gleichzeitig erfolgt eine Abspaltung von Chlorwasserstoff und es entsteht ein ungesättigtes Nitril, welchem die Autoren folgende eigentümliche Konstitution zuschreiben zu müssen glaubten:



Da aber sowohl der Reaktionsverlauf, wie auch die Struktur des Reaktionsproduktes von vornherein etwas Befremdendes an sich hatte, so unternahm ich es auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. O. Diels, durch eine Reihe von Versuchen die Richtigkeit der Formel des oben erwähnten Nitrils zu beweisen.

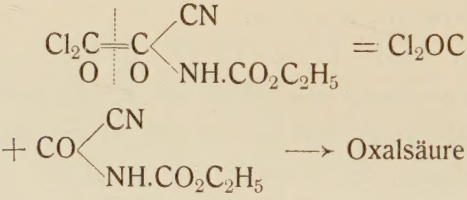
Zunächst wurde die von O. Diels und C. Seib[4] beschriebene Verseifung des Nitrils mit Bromwasserstoffsäure nochmals wiederholt und hierbei die ersten Angaben der Autoren bestätigt. Es entsteht eine gechlorte, ungesättigte Aminosäure



die mit Begierde Wasser und Alkohol unter Bildung schön krystallisierter Reaktionsprodukte aufnimmt und auch sonst durch eigenartige Umsetzungen charakterisiert ist. Ein näheres Studium der letzteren war indessen wegen der Schwierigkeit der Beschaffung des Materials leider nicht

4. Ber. 42, 4070.

möglich. Es müßten daher weitere Versuche zur Begründung der Formel des Nitrils angestellt werden, und es erschien am aussichtsreichsten, durch Spaltungsreaktionen einen Einblick in das Molekül zu gewinnen. Zunächst wurde das Verhalten der Substanz gegen Ozon geprüft, da bei ihrem ungesättigten Charakter auf eine Spaltung durch dieses Agens zu rechnen war. Es zeigte sich denn auch, daß bei dieser Reaktion neben Phosgen eine Substanz entsteht, die zwar wegen ihrer Unbeständigkeit als solche nicht isoliert werden konnte, die aber bei der Behandlung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in Oxalsäure übergeht. Man wird diesen Vorgang wohl durch folgendes Formelbild deuten können:



Auch die Resultate der Spaltung mit konzentrierter Salpetersäure bestätigen die angenommene Formel durchaus. Hierbei erhält man nämlich neben Oxalsäure Dichlordinitromethan[5]

$$Cl_2C(NO_2)_2$$

welches durch sein charakteristisches Kaliumsalz[6]

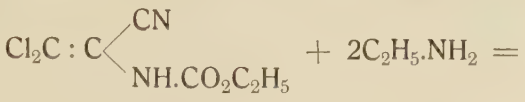
$$CClK(NO_2)_2$$

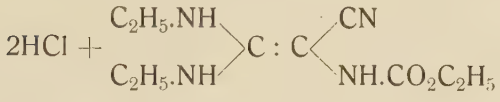
---

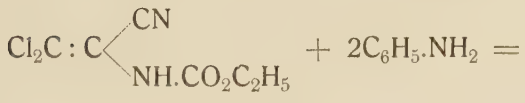
5. Marignac, Ann. 38, 16; Losanitsch, Ber. 17, 849; Raschig, Ber. 18, 3328.

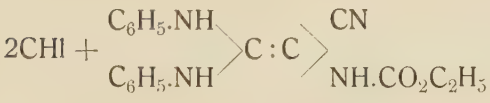
6. Losanitsch, Ber. 17, 849; Raschig, Ber. 18, 3328.

identifiziert wurde. Im Laufe der weiteren Untersuchung wurde alsdann das Verhalten des Nitrils gegen Amine, und zwar sowohl aliphatische als auch aromatische untersucht. Es zeigte sich dabei folgendes: Primäre Amine, wie z. B. Aethylamin und Anilin, ersetzen die beiden Chloratome mit größter Leichtigkeit durch die entsprechenden Amidoreste:

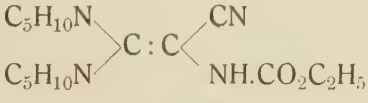








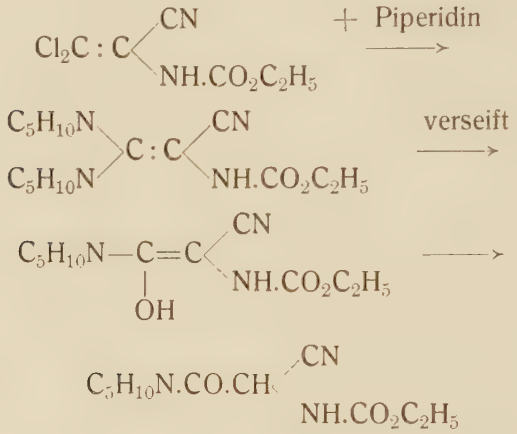
Etwas anders verläuft die Umsetzung mit Piperidin. Das primäre Reaktionsprodukt ist wohl auch in diesem Falle den beiden ebengenannten analog zusammengesetzt:



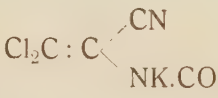
Allein, es besitzt keine besonders schönen Eigenschaften und wurde daher durch Verseifung in das schön kristallisierte Amid

übergeführt.

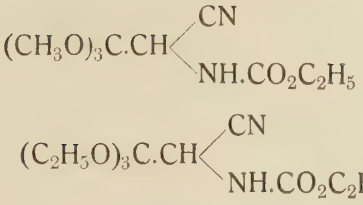
Man wird die Entstehung des letzteren durch folgende Reaktionsphasen formulieren dürfen:



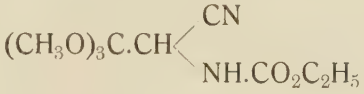
Die große Leichtigkeit, mit welcher sich alle diese Reaktionen abspielen, ließ hoffen, daß auch die Alkoholate mit dem Nitril ohne Schwierigkeit umgesetzt werden könnten. Der Versuch bestätigte diese Erwartung durchaus. Zunächst entstehen hierbei die entsprechenden Metallsalze des Nitrils, z. B.



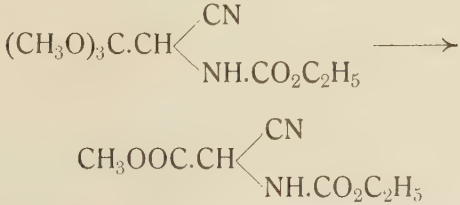
die sich bei der weiteren Einwirkung des Alkoholats unter Austritt von Alkalichlorid in die Oxalkylverbindungen umsetzen. Allein bei dieser Reaktion tritt noch ein weiteres Molekül Alkohol in die Reaktion ein, offenbar, indem es sich unter Aufrichtung der Doppelbindung zwischen beiden Kohlenstoffatomen an das Nitril anlagert. Mit Natriummethylat resp. Aethylat resultieren daher folgende Produkte:



die ihrer Struktur nach als Orthoester aufzufassen sind. Es war daher zu untersuchen, ob sie ein diesen Verbindungen, z. B. den Orthoameisensäureestern, entsprechendes Verhalten zeigen. Sehr charakteristisch für die letzteren ist ihre leichte Verseifbarkeit zu den normalen Estern der Ameisensäure, die sich bekanntlich unter der Einwirkung von Eisessig leicht und glatt abspielt. Es stellte sich nun heraus, daß die erwähnte Methoxylverbindung



tatsächlich ohne Schwierigkeit verseift werden kann, wobei man in glatter Reaktion den normalen Methylester erhält:

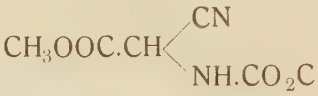


Man dürfte weiter erwarten, daß bei der Verseifung des letzteren, unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd

$$CH_3OOC.CH(CN)(NH.CO_2C_2H_5) + 2H_2O =$$

$$CH_3OOC.CH_2.NH.CO_2C_2H_5 + NH_3 + CO_2$$

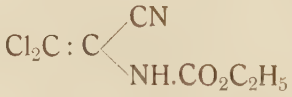
Carboxaethylglycin oder sein Methylester entständen. Man beobachtet nun bei der vorsichtigen Behandlung des oben erwähnten Verseifungsproduktes



$$CH_3OOC.CH(CN)(NH.CO_2C)$$

mit Chlorwasserstoffsäure wirklich die Bildung von Ammoniak und Kohlensäure, allein die hierbei resultierende Substanz konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Sie dürfte aus einem Gemisch von Carboxaethylglycin und Carboxaethylglycinmethylester bestehen. Bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials ließ sich die Entscheidung in einwandsfreier Weise nicht treffen.

Immerhin kann man nach dem Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung nicht daran zweifeln, daß dem oben erwähnten Nitril tatsächlich die antizipierte Formel

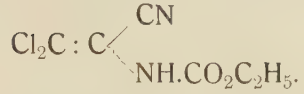


$$Cl_2C:C(CN)(NH.CO_2C_2H_5)$$

zukommt, und es ist zu erwarten, daß bei seiner eigentümlichen Zusammensetzung noch eine oder die andere Synthese damit ausgeführt werden kann.

Experimenteller Teil.

Die Verseifung des Nitrils:



15 g des Nitrils werden nach der von Diels und Seib angegebenen Methode[7] mit Bromwasserstoffsäure verseift. Dabei erhält man ca. 4 g eines gelb bis braun gefärbten Oels. Um dasselbe kristallisiert zu erhalten, wird es mit wenig absolutem Alkohol verrieben, wobei es nach kurzer Zeit unter Erwärmung in eine weiße, schön kristallisierte Substanz übergeht. Hierauf werden die Kristalle auf einer Tonplatte scharf abgepreßt und zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2,5 g. Im Kapillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz bei 95° zu sintern und schmilzt bei 110° zu einer klaren Flüssigkeit. Da die Substanz beim Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure beständig an Gewicht verliert, ohne konstant zu werden, so verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: zunächst trocknet man etwa zwei Stunden im evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium. Hierauf bringt man den Körper auf eine mit Chlorcalcium gefüllte Schale in einen gewöhnlichen Exsikkator. Nach 5 bis 6 Stunden war das Gewicht der Substanz konstant und sie gab bei der Analyse folgende Werte:

---

7. loc. cit.

0,2095 g Subst.: 0,2261 g CO_2; 0,0804 g H_2O.
0,1803 g Subst.: 10,4 ccm N (15°, 758 mm).
0,1218 g Subst.: 7,4 ccm N (15° 749 mm).
0,1811 g Subst.: 0,2541 g AgCl.
0,1992 g Subst.: 0,2833 g AgCl.

Für $C_3H_3O_2NCl_2 + C_2H_5OH$:
Ber.: C 29,7, H 4,48, N 6,94, Cl 35,1.
Gef.: C 29,43, H 4,30, N 6,64, 7,01, Cl 34,69, 35,16.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Essigester; schwer löslich in Wasser, Chloroform, Aether; fast unlöslich in Petrolaether.

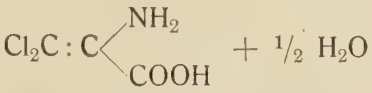
Verhalten der Substanz beim Erhitzen.

Zur Entfernung des Kristallalkohols werden 0,2397 g der Substanz unter vermindertem Druck auf 100° erhitzt. Dabei verwandelt sie sich nach und nach in eine außerordentlich zähe Masse, die an Gewicht beständig verliert, ohne jedoch völlig konstant zu werden, was aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

nach $^3/_4$ Std. 0,1858 g,
nach 1 Std. 0,1851 g,
nach $1^1/_2$ Std. 0,1840 g,
nach 2 Std. 0,1804 g.

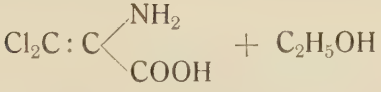
Die zurückbleibende Substanz, mit ein paar Tropfen Wasser verrieben, erstarrt nach kurzer Zeit kristallinisch. Der so erhaltene Körper wird auf Ton abgepreßt und dann aus wenig Wasser umkristallisiert. Das Verhalten beim Erhitzen im Kapillarrohr — die Substanz beginnt bei 80° zu

sintern und schmilzt klar bei 113° — weist auf die von Diels und Seib [8] beschriebene Verbindung



hin. Auch mit Alkohol gibt das zähe Oel eine krystallinische Verbindung, jedoch nicht so schnell, wie mit Wasser. Erst nach längerem Stehen bilden sich große, schön ausgebildete Kristalle, die von der Mutterlauge getrennt und aus wenig Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt der vorher beschriebenen Verbindung

zeigten. Das durch Erhitzen der Kristallalkoholverbindung



erhaltene sehr zähflüssige Oel wurde auch der Analyse unterworfen.

I. Versuch.

0,1793 g der Verbindung wurden in einem Porzellanschiffchen im Trockenapparat eine Stunde lang auf 100° erhitzt, wobei das Gewicht auf 0,1389 g reduziert wurde. Diese zurückgebliebene Substanz wurde analysiert.

---

8. loc. cit.

0,1389 g Subst.: 0,1247 g CO_2; 0,0344 g H_2O.

Für $C_3H_3O_2NCl_2$:

Ber.: C 23,14, H 1,92.

Gef.: C 24,37, H 2,77.

II. Versuch.

0,2397 g der Verbindung wurden auf dieselbe Weise zwei Stunden auf ca. 100° erhitzt. Die zurückgebliebene Substanz 0,1804 ergab bei der Analyse folgende Werte:

0,1804 g Subst.: 0,1336 g CO_2; 0,0375 g H_2O.

Ber.: C 23,14; H 1,92.

Gef.: C 20,2; H 2,33.

Aus den Ergebnissen dieser Analysen ist zu ersehen, daß beim Erhitzen der Substanz eine teilweise Zersetzung derselben eintritt und der dabei resultierende Körper kein einheitlicher ist.

Spaltung des Nitrils durch Ozon.

1 g Nitril wird in der Kälte in der gerade ausreichenden Menge Chloroform gelöst und durch die angewärmte Lösung fünf Stunden lang ein mäßig starker Ozonstrom geleitet, wobei dafür zu sorgen ist, daß die Temperatur ungefähr die gleiche bleibt und das verdunstete Chloroform ersetzt wird. Hierbei beobachtet man nach einiger Zeit den erstickenden, für Phosgen charakteristischen Geruch. Nach fünf Stunden wird der Versuch unterbrochen und das Chloroform im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure abgedunstet, wobei ein schwer bewegliches Oel zurückbleibt. Zu diesem fügt man 1 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und verdünnt dann

die Lösung mit etwas Wasser. Nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, fällt ein kristallinischer Niederschlag aus, der in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Aether ausgeschüttelt wird. Wird nunmehr der ätherische Auszug verdampft, so hinterbleibt eine kristallinische Substanz vom Schmelzpunkte und den sonstigen Eigenschaften der Oxalsäure.

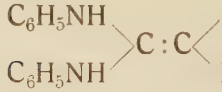
Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf das Nitril.

2 g Nitril werden mit ca. 15 ccm konzentrierter Salpetersäure erwärmt, wobei nach einiger Zeit eine heftige Reaktion unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxyden eintritt. Nachdem diese beendigt ist, wird noch einige Zeit erwärmt, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die Reaktionsflüssigkeit aus einem Destillationskolben abdestilliert. Hierbei geht mit den Wasserdämpfen ein stark zu Tränen reizendes Oel über. Um dasselbe zu isolieren, wird das Destillat mit Aether extrahiert und der ätherische Auszug in einem Vakuumexsikkator eingedunstet. Hierbei bleibt ein farbloses, stechend riechendes Oel zurück, das mit alkoholischer Kalilauge erwärmt sich sofort in eine gelb gefärbte, kristallinische Substanz verwandelt, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert wird. Sie löst sich leicht in warmem Wasser, sehr schwer dagegen in Alkohol. Beim Erhitzen im Kapillarrohr fängt sie bei 145° an sich zu zersetzen. Diese Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten beim Erhitzen stimmen genau überein mit den Angaben über das Kaliumsalz des Dinitrodichlormetans.

Die in dem Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit wird in einer Platinschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, eine kristallinische Substanz, wird aus Wasser umkristallisiert, abfiltriert und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt 101° und die Chlorcalciumreaktion erbringen den Beweis für die Identität mit Oxalsäure.

Einwirkung von Aethylamin auf das Nitril.

Entstehung der Verbindung:



1 g Nitril wird in überschüssigem absoluten Aether gelöst und zu dieser Lösung unter guter Eiskühlung 1 g Aethylamin zugegeben. Nach kurzer Zeit entsteht ein kristallinischer Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch drei bis vier Stunden sich selbst überlassen und dann filtriert. Zur Trennung von dem gleichfalls abgeschiedenen salzsauren Aethylamin wird der Niederschlag mit wenig Wasser behandelt, die zurückbleibende kristallinische Substanz abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung wird sie aus Essigester umkristallisiert, aus dem sie in sehr schön ausgebildeten, glänzenden, flachen Tafeln erhalten wird. Die Ausbeute an dem reinen Produkt beträgt 0,5, 0,7 g.

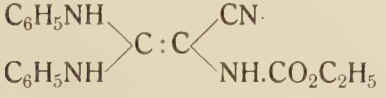
Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1578 g Subst.: 0,3078 g CO_2; 0,1136 g H_2O.
0,1671 g Subst.: 35,2 ccm N (17°, 771 mm).
Für $C_{10}H_{18}N_4O_2$:
Ber.: C 53,09; H 7,96; N 24,77.
Gef.: C 53,19; H 8,05; N 24,67.

Im Kapillarrohr erhitzt schmilzt die Verbindung scharf bei 104° (korr.). Sie ist in heißem Wasser schwer löslich und bildet beim Auskristallisieren ein lockeres Gefüge von schönen, langen, seidenartigen Nadeln. In Methyl- und Aethylalkohol, sowie Chloroform, Benzol und Aceton ist sie dagegen außerordentlich leicht, in Petroläther und Aether schwer löslich.

Einwirkung von Anilin auf das Nitril.

Entstehung der Verbindung:



5 g Nitril werden mit 12 ccm Anilin in einem weiten Reagenzglase zusammengebracht, wobei zunächst eine klare Lösung entsteht, und $1^1/_2$ Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch allmählich braun und erstarrt schließlich unter reichlicher Kristallabscheidung. Dann werden 15 ccm 50 proz. Essigsäure hinzuzugeben, wobei wieder eine klare Lösung entsteht. Ueberläßt man die letztere etwa 12 Stunden bei 0° sich selbst, so erfolgt eine reichliche Abscheidung von mikroskopisch kleinen, harten Kristallen. Dieselben werden auf der Pumpe scharf abgesaugt und auf einer Tonplatte scharf abgepreßt. Zur

weiteren Reinigung wird die Substanz zweimal aus wenig Methylalkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2 g.

Zur Analyse wurde sie bei 105° getrocknet.

0,1784 g Subst.: 0,4396 g CO_2; 0,0895 g H_2O.

0,1515 g Subst.: 23 ccm N (17°, 751 mm).

Für $C_{18}H_{18}N_4O_2$:

Ber.: C 67,08; H 5,59; N 17,39.

Gef.: C 67,21; H 5,62; N 17,32.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt zwischen 166° und 167° (korr.). Sie ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Aether, leicht in Benzol, Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigäther.

Einwirkung von Piperidin auf das Nitril.

Entstehung der Verbindung:

$$C_5H_{10}N.CO.CH\begin{matrix}\nearrow CN \\ \searrow NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

Man löst 4 g des Nitrils in überschüssigem Aether und gibt dazu eine ätherische Lösung von 6,5 g Piperidin, worauf sofort eine Abscheidung von salzsaurem Piperidin eintritt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und filtriert. Die abgeschiedene Menge von salzsaurem Piperidin beträgt 4,65 g, was genau der nach der Gleichung berechneten Menge entspricht. Das ätherische Filtrat wird zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsikkator verdunstet, wobei ein ziemlich schwer bewegliches Oel zurückbleibt. Wird dasselbe unter guter Eiskühlung mit 6 ccm konzentrierter

Chlorwasserstoffsäure (37%) versetzt, so entsteht unter Erwärmung eine klare Lösung. Auf Zusatz von ca. 3 ccm Wasser scheidet sich ein Oel aus, das beim Reiben in kurzer Zeit zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Die Kristalle werden auf einer kleinen Nutsche scharf abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 3,7 g.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus wenig Methylalkohol umgelöst und bei 56° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1780 g Subst.: 0,3624 g CO_2; 0,1160 g H_2O.
0,1340 g Subst.: 0,2714 g CO_2; 0,0866 g H_2O.
0,1549 g Subst.: 23,3 ccm N (16°, 767 mm).

Für $C_{11}H_{17}N_3O_3$:

Ber.: C 55,23; H 7,11; N 17,57.
Gef.: C 55,52, 55,24; H 7,29, 7,11; N 17,63.

Die Verbindung schmilzt unscharf zwischen $131^1/_2{}^0$ und $132^1/_2{}^0$ (korr.). Sie ist in Wasser nur in der Hitze, und zwar schwer löslich; in Petroläther löst sie sich gleichfalls schwer; dagegen leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln.

Kaliumsalz des Nitrils.

$$Cl_2C:C\begin{matrix}\diagup\ CN\\ \diagdown\ NK.CO_2C_2H_5.\end{matrix}$$

1 g Nitril wird in 8 ccm absolutem Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 0,3 g Kalium in ca. 5 ccm Alkohol gegeben, wobei sich sofort schöne, feine Kristalle ausscheiden. Nach drei Stunden wird der außerordentlich leichte Nieder-

schlag auf der Nutsche scharf abgesaugt und mehrere Male mit kaltem absolutem Alkohol nachgewaschen. Die Ausbeute beträgt 0,7 g.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet.

Kaliumbestimmung:

0,1420 g Subst.: 0,0501 g K_2SO_4.
0,1339 g Subst.: 0,0468 g K_2SO_4.

Stickstoffbestimmung:

0,0836 g Subst.: 8,3 ccm N (21 °, 760 mm).

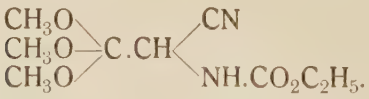
Für $C_6H_5O_2N_2Cl_2K$:

Ber.: K 15,79; N 11,33.
Gef.: K 15,85, 15,70; N 11,25.

Im Kapillarrohr erhitzt färbt sich die Substanz bei 155 ° braun und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 170 °. Sie ist in Methyl- und Aethylalkohol und Aceton ziemlich leicht, in Aether unlöslich. Beim längeren Stehen am Licht tritt eine teilweise Zersetzung ein, wobei die Substanz eine hellbraune Färbung annimmt.

Einwirkung von Natriummethylat auf das Nitril.

Entstehung des Orthoesters:



2 g Nitril werden in 10 ccm erwärmtem absoluten Methylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 0,67 g Natrium

in ca. 15 ccm absolutem Methylalkohol versetzt und das Gemisch ca. eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Da das sich bei fortschreitender Reaktion abscheidende Chlornatrium ein ungleichmäßiges Sieden verursacht, so ist es notwendig, beständig zu rühren. Darauf wird vom Chlornatrium, dessen Menge 0,9 g statt 1,14 g der Theorie beträgt, abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingedunstet. Es verbleibt dabei ein gelbliches Oel, das mit Chlornatriumkristallen verunreinigt ist. Man fügt ca. 6 ccm eiskaltes Wasser hinzu, wobei das noch vorhandene Kochsalz in Lösung geht und das Oel kristallinisch erstarrt. Nach einigem Stehen in Eis wird die Kristallmasse auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen und auf einer Tonplatte abgepreßt. Das Rohprodukt wird aus Aether umgelöst, wobei von einem kleinen, in Aether unlöslichen Rest zu filtrieren ist. Die Ausbeute beträgt 1,1 g Rohprodukt und 0,7 g reine Substanz. Das so erhaltene reine Produkt, welches im Kapillarrohr erhitzt zwischen 86° und 87° (korr.) schmilzt, wurde zur Analyse über Chlorcalcium getrocknet.

0,1454 g Subst.: 0,2482 g CO_2; 0,0891 g H_2O.
0,1715 g Subst.: 17,7 ccm N (17°, 762 mm).

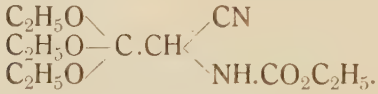
Für $C_9H_{16}O_5N_2$:
Ber.: C 46,55; H 6,89; N 12,06.
Gef.: C 46,55; H 6,87; N 11,95.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Methylal und Alkohol; schwerer in Wasser, Petroläther und Aether.

Zweite Darstellungsmethode.

5 g Nitril werden warm in 15 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, in eine 75 ccm Stöpselflasche gebracht, dazu eine Lösung von 1,6 g Natrium in ca. 16 ccm absolutem Methylalkohol gegeben und 24 Stunden lang bei 37°, dann noch zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Die weitere Behandlung des Reaktionsgemisches ist genau dieselbe wie bei der ersteren Darstellungsmethode. Die Ausbeute ist nicht wesentlich besser als nach dem ersten Verfahren.

Entstehung des Orthoäthylesters.



2 g Nitril werden in warmem absoluten Aethylalkohol gelöst und dazu eine Lösung von 0,67 g Natrium in ca. 15 ccm Aethylalkohol hinzugefügt. Darauf wird das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, wobei sich allmählich ein aus Chlornatrium bestehender Niederschlag bildet. Alsdann wird von dem letzteren abfiltriert und der überschüssige Alkohol aus dem Filtrate im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure abgedunstet. Dabei bleibt zunächst eine ölartige Substanz zurück, die mit 20 ccm Eiswasser versetzt wird. Nach längerem Reiben erstarrt das Oel kristallinisch. Man trennt die Kristalle von der Mutterlauge durch scharfes Absaugen und wäscht mit verdünntem Alkohol nach. Das Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung in warmem Alkohol gelöst und mit heißem Wasser bis zur

Entstehung eines bleibenden Niederschlages versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Körper in schönen, feinen Nadeln aus, deren Menge 0,7 g beträgt. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0,1538 g Subst.: 0,2949 g CO_2; 0,1106 g H_2O.

0,1373 g Subst.: 12,1 ccm N (23°, 761 mm).

Für $C_{12}H_{22}N_2O_5$:

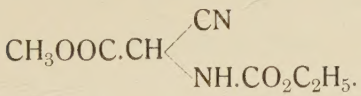
Ber.: C 52,55; H 8,03; N 10,21.

Gef.: C 52,30; H 8,04; N 9,94.

Die Verbindung schmilzt bei 56°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Aether; schwer löslich in Petroläther, aus dem sie in sehr langen, glänzenden Nadeln erhalten wird.

Verseifung des Orthoesters mit Eisessig.

Entstehung der Verbindung:



2 g des mit Natriummethylat erhaltenen Orthoesters werden in 5 ccm Eisessig gelöst und eine Stunde lang zum schwachen Sieden erhitzt. Wird alsdann die warme Lösung mit 6 ccm Wasser versetzt, so scheidet sich beim Erkalten ein schön kristallisierter Körper aus. Er wird abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 0,6 g.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus mit etwas Wasser verdünntem Methylalkohol umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd bei 56° getrocknet.

0,1778 g Subst.: 0,2921 g CO_2; 0,0884 g H_2O.
0,1481 g Subst.: 0,2446 g CO_2; 0,0734 g H_2O.
0,1743 g Subst.: 23 ccm N (25°, 761 mm).

Für $C_7H_{10}O_4N_2$:

Ber.: C 45,12, H 5,40, N 15,07.
Gef.: C 44,83, 45,05, H 5,56, 5,54, N 14,81.

Im Kapillarrohr erhitzt, sintert die Substanz bei 129° und schmilzt bei 130,5° (corr.). Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol und Eisessig; schwer löslich in Aether und Wasser, so gut wie unlöslich in Petroläther. Von Alkali wird die Substanz leicht aufgenommen und fällt beim Ansäuern unverändert aus.

Vorliegende Arbeit wurde im 1. Chemischen Institut der Universität Berlin auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Diels ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir vergönnt, Herrn Professor Dr. O. Diels meinen herzlichen Dank auszusprechen sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, wie für die fortgesetzte freundliche Unterstützung, die ich von ihm erfuhr.

Auch Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Fischer möchte ich an dieser Stelle für das mir bewiesene Wohlwollen aufrichtig danken.

Lebenslauf.

Am 27. Januar 1887 wurde ich — Armenak Gukassianz — als Sohn des Kommerzienrats Paul Gukassianz in Baku geboren. Ich bin armenisch-gregorianischer Konfession. Ich besuchte das Kaiser Alexander III. Gymnasium in meiner Vaterstadt und verließ dasselbe mit dem Reifezeugnis im Juni 1904, um mich in St. Petersburg an der kaiserlichen Universität dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Vom Sommersemester 1905 bis zum Wintersemester 1910/11 studierte ich mit einer einsemestrigen Unterbrechung an der königlichen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin Chemie. Im März 1908 bestand ich am I. Chem. Institut zu Berlin den ersten, im November desselben Jahres den zweiten Teil der Verbandsprüfung. Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Borgmann, Börnstein, Claisen, Diels, Dogel, Drude, Erdmann, Fischer, Goby, Konowaloff, Landolt, Lasson, Leuchs, Riehl, Schmoller, Schwendener, Stähler, Wichelhaus.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich stets zu Dank verpflichtet.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 20. Juli 1911.